УДК 614.833:547

К ВОПРОСУ О ПРЕДЕЛАХ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ ПО ДАВЛЕНИЮ В ГАЗО-ВОЗДУШНЫХ СИСТЕМАХ

А.И. Сечин, А.А. Шаталов*

Томский политехнический университет
E-mail: des@eed.tpu.edu.ru
*Госгортехнадзор России. г. Москва
E-mail: chimnadzor@gosnadzor.ru

Экспериментально изучены величины концентрационных пределов распространения пламени в газовоздушных системах ряда растворителей в интервале давлений 0,1...100 кПа. Установлено существование двух пределов (по давлению) распространения пламени. Показано, что для каждой горючей смеси существует определенное "минимальное давление", ниже которого при любом составе смеси воспламенение невозможно. Полученные результаты демонстрируют известную закономерность влияния паров воды на пределы горения газовых сред при нормальных условиях. Исследования показали, что для парогазовых модельных систем, в некотором смысле, второй предел (по давлению) представляет фундаментальное свойство горючей смеси, проявляющееся при критических условиях.

Введение

Одним из специфичных условий эксплуатации технологического оборудования в химических производствах является присутствие технологических стадий, использующих пониженные давления не только в газовых системах, но и в паровых средах. В этом случае актуальность вопросов обеспечения пожаро- и взрывобезопасности таких технологических процессов существенно возрастает.

Изменение условий внутри технологического оборудования, в которых может происходить зажигание и воспламенение находящегося в нем материала, способно привести к потере смесью свойства поддерживать распространение пламени в пространстве. Значение параметра, начиная с которого смесь становится негорючей, определяется как предел распространения пламени по данному параметру (по концентрации, давлению, степени разбавления и т.п.).

Эти общеизвестные положения в основном исчерпывают существо понятия и практического значения пределов распространения пламени в горючей смеси. Понятие пределов широко обсуждено в работах [1, 2]. В них установлено, что существование пределов распространения является фундаментальным свойством горючих смесей. Метод экспериментального определения пределов распространения пламени по газо- и паро-воздушным смесям изложен в ГОСТ 12.1.044-89.

Цель данной работы: экспериментально доказать принципиальную возможность обнаружения второго предела (по давлению) при исследовании распространения пламени в парогазовых смесях с минимальными концентрациями горючего компонента и изменяемым давлением в реакционном объеме.

Методика проведения исследований

Экспериментальная установка для исследования критических условий распространения пламени в парогазовых смесях [3, 4] содержит герметичный медный цилиндр высотой 530 мм и внутренним диаметром 80 мм со смотровым окном по всей высоте сосуда. Сосуд сверху закрывается крышкой, на которой установлены вентилятор для перемешивания горючей смеси и вакуумметр. Он также имеет жестко закрепленную нижнюю крышку, электроды зажигания и зажигающее устройство. Реакционный сосуд сообщен трубопроводами с вакуум-насосом и испарителем. На стенках реакционного сосуда расположены датчики, подающие сигнал на блок регистрации.

Реакционный сосуд вакуумируют до остаточного давления 10 Па и подают пар из испарителя в расчетном объеме. Перемешивание компонентов смеси в реакционном сосуде осуществляют с помощью вентилятора, затем искровым разрядом поджигают смесь. Наблюдение за пламенем проводят визуально через смотровое окно. Датчиками регистрации скачка температуры фиксируют скорость распространения пламени.

Разработанная установка позволяет решать задачи определения концентрационных пределов распространения пламени при давлениях от 0 до 0,3 МПа и определение скорости распространения пламени. Погрешность проводимых экспериментов составляет не более 3 %.

Характеристика объектов исследования

Объектами исследований был выбран ряд химических веществ, наиболее часто используемых при синтезе лекарственных препаратов [5], наибольший интерес в рамках проводящих исследований представляют их пожаровзрывоопасные характеристики, представленные в табл. 1.

Обсуждение результатов исследований модельных паро-воздушных систем

Результаты экспериментальных исследований приведены в табл. 2 и на рис. 1–3. Проведем краткий анализ представленных экспериментальных данных.

Таблица 1. *Некоторые пожаровзрывоопасные характеристики исследуемых веществ*

Показатели пожаровзрывоопасности	Наименование веществ				
	Ацетон	Дихлорэтан	Метиловый спирт	П-ксилол	Толуол
Температура вспышки, °С					
в закрытом тигле	18	9	8	26	4
в открытом тигле	19	16	13	29	7
Температура, °С					
воспламенения	19	22	13	29	7
самовоспламенения	465	413	436	553	536
Температурные пределы воспламенения, °С:					
нижний	-20	8	7	24	0
верхний	+6	31	39	58	30
Область горения паров, % об:					
нижний предел	2,2	6,2	6,0	1,0	1,3
верхний предел	13,0	16	34,7	6,6	6,7

Из результатов, представленных в табл. 2, видно, насколько существенно снижается нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПР) паро-воздушных систем в область низких концентраций горючего компонента. Только у ацетона и дихлорэтана этот сдвиг слабо выражен.

Таблица 2. *НКПР в паро-воздушных системах исследуемых веществ, определенные по ГОСТ и при пониженном давлении*

Наименование горючего компонента паро-воздушной системы	Воспламенение системы, об. %	
	Нормальные условия по ГОСТ 12.1.044-89	НКПР при пониженном давлении
Ацетон	2,2...13,0	1,9
Метиловый спирт	6,0...34,7	1,0
П-ксилол	1,0...6,6	0,1
Толуол	1,3...6,7	0,34
Дихлорэтан	6,2...16,0	5,9

На рис. 1 представлены результаты определения критических условий воспламенения паро-воздушной смеси ацетона при пониженном давлении в реакционной камере.



Рис. 1. *Зависимость критических условий воспламенения паро-воздушной смеси ацетона от давления Р в реакционной камере и концентрации V горючего компонента при различном влагосодержании водяного пара, $V_{об} = f(P)$ для влагосодержания изопропилового спирта, для паров воды: 1) 15; 2) 30 г/кг*

Характер кривой (влагосодержание водяного пара 15 г/кг) показывает, что первоначально (при снижении давления) смесь даже горит хуже, но после прохождения области давлений 53...80 кПа наблюдается расширение области горения. Ниже давления 6,5 кПа горение смеси не наблюдалось. Также результаты демонстрируют величины НКПР от количества влаги воды в составе смеси. Характер кривых показывает, что уменьшение влагосодержания сдвигает величины НКПР в область увеличения объемных концентраций горючего компонента.

На рис. 2 представлены результаты определения критических условий воспламенения паро-воздушной смеси изопропилового спирта при пониженном давлении в реакционной камере. Характер экспериментальной кривой (влагосодержание водяного пара 15 г/кг) показывает, что первоначально смесь слабо реагирует на снижении давления, но после прохождения области давлений 53 кПа наблюдается расширение области горения. Ниже давления 6,5 кПа горение смеси не наблюдалось.



Рис. 2. *Зависимость критических условий воспламенения паро-воздушной смеси изопропилового спирта от давления в реакционной камере и концентрации горючего компонента, при различном влагосодержании водяного пара, $V_{об} = f(P)$ для влагосодержания изопропилового спирта, для паров воды: 1) 15; 2) 30 г/кг*

Здесь же (рис. 2) представлены результаты, демонстрирующие зависимость критических условий распространения пламени от количества воды в составе газовоздушной смеси. Характер кривых показывает, что увеличение влагосодержания сдвигает критические условия распространения пламени в область увеличения объемных концентраций горючего компонента.

Эти результаты демонстрируют известную закономерность влияния паров воды на пределы горения газовых систем при нормальных условиях.

На рис. 3 представлены результаты определения критических условий воспламенения паро-воздушной смеси п-ксилола при пониженном давлении в реакционной камере. Отличительной особенность воспламенения п-ксилола в том, что паро-воздушную смесь гораздо чувствительнее к понижению давления, чем ацетон и изопропиловый спирт, подтверждая в целом (рис. 1, 2) установленную ранее закономерность в поведении горючей смеси при изменении в ней давления.



Рис. 3. *Зависимость критических условий воспламенения паро-воздушной смеси п-ксилола от давления в реакционной камере и концентрации горючего компонента*

Общие закономерности, установленные ранее, наблюдаются и в этом случае. Также область горения, находящаяся внутри кривых, определяющих критические условия распространения пламени по модельным системам, с понижением давления характеризуется снижением нижнего предела воспламенения. Все изученные системы имеют некоторое минимальное давление, ниже которого горение при любых концентрациях отсутствует. Это положение имеет существенное значение, т.к. позволяет проектировать производственные процессы в безопасных технологических режимах.

Распространение пламени в модельной системе H_2-O_2

Экспериментально установлено [1, 2, 6], что для всех газовых смесей наблюдается изменение пределов воспламенения только лишь при значительном уменьшении давления. Для каждой горючей смеси существует определенное "минимальное давление", ниже которого при любом составе смеси воспламенение невозможно. В этой точке бедный и богатый пределы воспламенения совпадают. Пределы, полученные при пониженном давлении, расширяют представление о характере проходящих химических процессов во фронте проходящего пламени и оказывающих влияние на характеристики пожаровзрывоопасности вещества. При повышении давления пределы воспламенения стремятся к некоторым предельным значениям. При давлении около 98 КПа пределы воспламенения, особенно бедные, уже не зависят от давления [7–9].

В экспериментах на разработанной установке [3, 10] было установлено, что для модельной системы H_2-O_2 при увеличении давления нижний концентрационный предел распространения пламени сначала уменьшается, затем возрастает: имеет место второй предел распространения пламени в зависимости от давления [11]. В части пожарной опасности исследована модельная H_2-O_2-N_2 система с $[O_2]$=const. При уменьшении давления в реакционном объеме область горения модельной системы расширяется, затем сужается до смыкания НКПР и верхнего концентрационного предела распространения пламени (ВКПР), рис. 4. При $[O_2]$<9...10 % область второго предела расширяется до смыкания НКПР с ВКПР, уменьшение НКПР при повышении T_0 не линейно. При $[O_2]$<4,8 об. % горение отсутствует.

Полученные результаты – количественное следствие развития концепции аэротермохимического процесса распространения пламени в модельных системах перерабатывающихся в полостях химических аппаратов, позволившей определить направленность и методологию исследования. Продолжением представленных результатов и являются исследования пределов распространения пламени на модельных системах: пар растворителя + воздух.

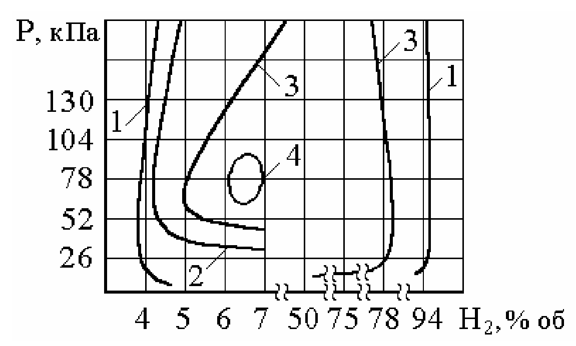


Рис. 4. *Зависимость пределов воспламенения системы H_2-O_2-N_2 от давления и содержания кислорода [11]: 1) H_2-O_2; 2) 6 % об. O_2; 3) 5,1 % об. O_2; 4) 4,8 % об. O_2*

Из приведенных выше экспериментальных результатов для развития представления о пределах распространения пламени в газах определенное значение имеет следующее:

– установление в систематических исследованиях второго (верхнего) предела по давлению.
– установление закономерностей изменения нормальной скорости горения бедных водород-кислородных смесях при разных давлениях.

Этот существенный момент – установление второго предела при отсутствии конвекции, действие которого, согласно конвективной теории, и обусловливает возможность его существования, дает основание связать второй предел с ролью давления в цепной реакции окисления, происходящей во фронте распространяющегося пламени, аналогичной его роли при самовоспламенении.

Окисление H_2 определяется элементарными реакциями [1]:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O, \quad (1)$$
$$OH\cdot + H_2 \leftrightarrow H_2O + H\cdot, \quad (2)$$
$$H\cdot + O_2 \leftrightarrow OH? + O\cdot, \quad (3)$$
$$O\cdot + H_2 \leftrightarrow OH\cdot + H\cdot, \quad (4)$$
$$H\cdot + O_2 + M \leftrightarrow HO_2 + M, \quad (5)$$
$$H\cdot + \text{стенка} \rightarrow H\ (H_2), \quad (6)$$
$$OH\cdot + \text{стенка} \rightarrow H + O, \quad (7)$$
$$O\cdot + \text{стенка} \rightarrow O\ (O_2), \quad (8)$$

на базе которых получены условия существования пределов самовоспламенения:

$$[M] \approx \frac{f(D,E,d)}{K_3}, \quad (9)$$

$$[M] = \frac{K_3}{K_5}, \quad (10)$$

где $[M]$ – концентрация третьих молекул, $f(D, E, d)$ – функция, зависящая от коэффициентов диффузии D и вероятности E гибели O·, H·, OH·, размеров d сосуда; K_3, K_5 – константы скоростей прямых реакций (2, 4).

Из (2–10) следует [1], что при самовоспламенении график зависимости предельного давления от температуры, $P(T)$ представляет собой "полуостров". При точечном зажигании реакции (2–8) протекают во фронте пламени, и $P(T_0)$ – также образует "полуостров". Системой (2–10) объясняется и установленный "полуостровной" характер изменения предельной зависимости P_{H_2} [10], и ее эволюция при разбавлении [11].

Признание определяющей роли механизма реакций (2–8) в формировании 1-го и 2-го пределов – главное положение аэротермохимической концепции. Оно определяет роль каждого из факторов химических аппаратов, влияющих на аэротермохимический процесс и картину пределов.

Рассматривая представленные результаты исследований, необходимо отметить, что характер кривых (рис. 1–3) указывает на существование второго предела по давлению для паро-воздушных смесей. Этот эффект очевиднее всего обусловлен действием того же механизма реакций, что и в газовых смесях, изучение которого в 30–50-х гг. прошлого столетия дало импульс к разработке теории цепных реакций.

В результате проделанной работы можно сделать следующие выводы:

– экспериментально доказано наличие в парогазовых системах второго предела распространения пламени по давлению в смесях с минимальной концентрацией горючего компонента и изменяемым давлением в реакционном объеме;
– основные факторы (давление, концентрация горючего и окислителя, объем парогазовой смеси), по которым определяются пожаровзрывоопасность технологического процесса, где обращаются эти вещества – изменятся;
– исследования показали, что для парогазовых модельных систем, в некотором смысле, предел представляет фундаментальное свойство горючей смеси, проявляющееся при критических условиях;
– полученные результаты демонстрируют известную закономерность влияния паров воды на пределы горения газовых сред при нормальных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баратов А.Н., Бабкин В.С., Кривулин В.Н. и др. Пределы воспламенения. – М.: Изд-во ВНИИПО, 1972. – 112 с.
2. Бабкин В.С., Вьюн А.В. Верхний предел распространения пламени по давлению в ограниченном объеме / В кн.: Горение и взрыв. – М.: Наука, 1972. – С. 763–767.
3. Полезная модель 16956 РФ. Устройство для определения концентрационных пределов распространения пламени / А.И. Сечин, Д.А. Цветков, В.И. Косинцев, А.А. Сечин. Опубл. 27.02.2001.
4. Сечин А.И., Цветков Д.А., Сечин А.А. Вопросы безопасности технологических процессов и некоторые аспекты горения двухфазных систем // Энергетика: экология, надежность, безопасность: Матер. 4-го Всеросс. научн.-техн. семинара: – Томск: Изд-во ТПУ, 1998. – С. 164–165.
5. Баратов А.Н., Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Справочник. – М.: Химия, 1990. – Т. 1, 2. – 880 с.
6. Хитрин Л.Н. Физика горения и взрыва. – М.: Изд-во МГУ, 1957. – 483 с.
7. Кумагаи С. Горение. – М.: Химия, 1979. – 255 с.
8. Гольденберг С.А., Шелевин В.С. Влияние давления на ламинарную скорость пламени // Доклады АН СССР. – 1958. – № 2. – С. 127–138.
9. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. – М.: Наука. 1980. – 478 с.
10. Сечин А.И., Парфенов Л.К., Панин В.Ф., Байков А.В. Установка для исследования концентрационных пределов распространения пламени парогазовых смесей в различных условиях // Известия Томского политехнического института. – 1976. – Т. 258. – С. 26–27.
11. Панин В.Ф., Парфенов Л.К., Захаров Ю.А. О явлении трех пределов распространения пламени в системе H_2-O_2-N_2 // Горение и взрыв: Матер. 3-го Всесоюз. симп. – М.: Наука, 1972. – С. 293–295.